

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010719607    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-216562/199622  
XRAM Acc No: C96-068607  
XRPX Acc No: N96-181891

**Best Available Copy**

Image-forming method - uses liq. compsn. for forming high quality images  
which contains cationic material and bishydroxyethyl sulphone

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: KURABAYASHI Y; TAKAHASHI K

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8080664	A	19960326	JP 95144230	A	19950519	199622 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94180474 A 19940711

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8080664	A	9	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 8080664 A

A liquid compsn. contg. at least one cationic material and  
bishydroxyethyl sulphone is new.

Also claimed are: (1) an ink set combined with the liq. compsn. and  
at least one ink selected from yellow, magenta, cyan, black, red, blue  
and green, where the ink contains anionic cpd. or pigment; (2) an  
image-forming method comprising a step (A) to adhere the liq. compsn.  
to a recording medium and a step (B) to apply the ink contg. anionic  
cpd. on the recording medium by ink-jet recording method; and (3) an  
image-forming appts. having a house of the ink set and an ink-jet  
recording means.

ADVANTAGE - The image-forming method using the liq. compsn. can  
form images with high quality, sufficient density, high uniformity and  
good colour reproducibility and water resistance.

Dwg.1/9

Abstract (Equivalent): US 5549740 A

A liquid composition comprising a cationic substance and  
bishydroxyethylsulfone.

**THIS PAGE BLANK (USPIC**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-80664

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		E		
B 4 1 J 2/01				
2/21				
			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
				1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数24 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-144230

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(31) 優先権主張番号 特願平6-180474

(32) 優先日 平6(1994)7月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高橋 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液体組成物、インクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と装置

(57) 【要約】

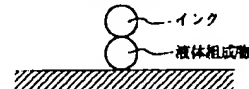
【目的】 普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題である、良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること、及び十分な画像濃度が得られベタ画像の均一性が高いこと、更に、カラー画像形成時における課題として、ブリーディングを防止すること、色再現性が良好であり高精細な画像が得られること、及び記録画像の耐水性を完全にすること、熱インクジェット記録による液体組成物の記録ヘッド上でのコゲを防止して吐出耐久性を向上させることの6点の問題の解決。

【構成】 少なくとも1のカチオン性物質を含む液体組成物であって、更にビスヒドロキシエチルスルホンが含有されていることを特徴とする液体組成物、これを用いたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と装置。

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が同時に凝集する (この凝集は小さい)



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1のカチオン性物質を含む液体組成物であって、更にビスヒドロキシエチルスルホンが含有されていることを特徴とする液体組成物。

【請求項2】 カチオン性物質が、分子量1,500～10,000の領域に分子量分布のピークを有する請求項1に記載の液体組成物。

【請求項3】 カチオン性物質の一つが、分子量1,000以下の領域、更に好ましくは分子量100～700の領域に分子量分布のピークを有する請求項1又は請求項2に記載の液体組成物。

【請求項4】 ビスヒドロキシエチルスルホンが、5～40重量%の範囲で含有されている請求項1～請求項3のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項5】 更に、ノニオン性ポリマーを含む請求項1～請求項4のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項6】 カチオン性物質が、0.05～20重量%の範囲で含有されている請求項1～請求項5のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項7】 更に水及び水溶性有機溶剤が含まれている請求項1～請求項6のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項8】 カチオン性物質が界面活性剤である請求項1～請求項7のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項9】 請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー及びグリーンからなる各色インク群から選ばれる少なくとも1色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項10】 請求項1～8の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色のインクとが組み合わされている請求項9に記載のインクセット。

【請求項11】 請求項1～8の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクとが組み合わされている請求項9に記載のインクセット。

【請求項12】 インクが、アニオン性化合物を含んでいる請求項9～請求項11のいずれかに記載のインクセット。

【請求項13】 インクが、アニオン性基を有する水溶性染料を含んでいる請求項9～請求項11のいずれかに記載のインクセット。

【請求項14】 インクが、顔料とアニオン性化合物とを含んでいる請求項9～請求項11のいずれかに記載のインクセット。

【請求項15】 請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着する工程(A)と、少なくともアニオン性化合物が含有されているインクをインクジェット記録方式により前記記録媒体に付与する工程(B)とを含むことを特徴と

する画像形成方法。

【請求項16】 インクジェット記録方式がオンデマンド型インクジェット記録方式である請求項15に記載の画像形成方法。

【請求項17】 工程(A)において、液体組成物をインクジェット記録方式により記録媒体に付着させる請求項15に記載の画像形成方法。

【請求項18】 インクジェット記録方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット記録方式である請求項15～請求項17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 工程(A)を工程(B)に先立って行う請求項15～請求項18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 工程(A)を工程(B)の後に行う請求項15～請求項18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 請求項9～請求項14のいずれかに記載のインクセットの収納部と、インクジェット記録手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項22】 請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体組成物の収納部及び該液体組成物の吐出手段を有する第1の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及び該インク吐出手段を有する第2の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項23】 吐出手段がインクジェット記録手段である請求項22に記載の画像形成装置。

【請求項24】 インクジェット記録手段が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する手段である請求項22又は請求項23に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、普通紙に対してカラー画像の形成するときに生じる、所謂、カラーブリーディング(現象)を低減し、且つ耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけ、インクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用される液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することが出

来、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することが出来る。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが一般的である為、この様なインクを用い普通紙に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが記録紙に定着する以前に複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ

て（以下、この現象をブリーディングと呼ぶ）、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0004】これに対し定着性を高める手段として、特開昭55-65269号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭55-66976号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者のインク中に界面活性剤等を添加する方法では、記録紙へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度向上するものの、インク中の色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまう為、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする等の問題も発生した。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、好ましくなかった。

【0005】更に、上述した問題を改善する為に、インクの噴射に先だち、記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体を付着させておく方法が提案されている。例えば、特開昭63-299971号公報には、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。更に、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だち付与するという方法が開示されている。

【0006】しかしながら、上記何れの方法も染料自体の析出により画像の滲みや耐水性を向上させようとするものである為、前述したカラーインク間におけるブリーディング抑制効果が不十分であり、又、析出した染料が

記録紙上で不均一に分布し易い為に記録紙のバルブ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の実情に鑑み下記に挙げる6点の課題を解決する為になされたものである。即ち、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題としては下記の2点が挙げられる。

- ① 良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること。
  - ② 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと。
- 又、特に普通紙に対するカラー画像形成時においては上記の点に加えて下記の3点が課題として挙げられる。
- ③ ブリーディングを防止すること。
  - ④ 色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること。
  - ⑤ 記録画像の耐水性を完全にすること。

更に、熱インクジェット記録を行う場合においては下記の点も重要な課題である。

- ⑥ 画像を良好にせしめる為に設けたインクとは異なる液体組成物の記録ヘッドの吐出耐久性を向上させること。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも1のカチオン性物質を含む液体組成物であって、更にビスヒドロキシエチルスルホンが含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置である。

【0009】

【作用】図に従って本発明にかかる液体組成物の機能について説明する。本発明にかかるカチオン性物質を含む液体組成物は、例えば、アニオン性基を含む染料が色材として含有されているインクと共に用いた場合に、記録紙上或いは記録紙に浸透した位置でインクと混合されると、図9の(c)に示す様に、反応の第1段階として、液体組成物中に含まれているカチオン性物質のうちの低分子量の成分と、インク中のアニオン性化合物とがイオンの相互作用により会合を起こし、瞬間的に染料が凝集し、溶液相から分離を起こす。

【0010】次に反応の第2段階として、アニオン性化合物と低分子量のカチオン性物質との会合体が、液体組成物中に含まれる高分子量の成分により吸着される為に会合で生じた染料を含む凝集体のサイズが更に大きくなり（図9(d)図示）、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離し、液体部分のみが記録紙中に滲み込むことになる為（図9(e)図示）、

印字品位の向上と定着性向上の両立が図られる。同時に、上述した様なメカニズムにより生成した、カチオン性物質の低分子量の成分とアニオン性化合物と更に液体組成物中の高分子量の成分とで形成される凝集体の粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述した従来のフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起こらない。又、上記凝集体は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。又、ポリマーの遮蔽効果により形成された画像の耐光堅牢性も向上するという効果も有する。

【0011】更に、本発明の液体組成物において使用されるビスヒドロキシエチルスルホンは、記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する熱インクジェット記録方式に使用する場合、液体組成物の吐出時の発泡温度を下げる効果を有している為、液体組成物中に有機化合物が含まれている場合には、発熱ヘッド上での該有機化合物のコゲを防止することが出来、この結果発熱ヘッドの吐出耐久性を向上させることが出来る。

【0012】

【好ましい実施態様】次に本発明の好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明にかかる液体組成物は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更にビスヒドロキシエチルスルホンが含有されていることを特徴とする。又、より好ましい態様の液体組成物としては、GPCを使用して測定した分子量分布において、カチオン性物質が、下記①及び／又は②に示す分子量の領域に少なくともピークを有するものを使用した態様である。その中でも特に、①及び②に記載の、異なる分子量領域に分子量分布のピークを夫々有する少なくとも2種類以上のカチオン性物質を使用する態様が好ましい。

【0013】① GPCで測定された分子量分布のピークが、分子量1,500以上10,000以下の領域に存在する高分子量のカチオン性物質を使用する。

② GPCで測定された分子量分布のピークが、分子量1,000以下の領域、更に好ましくは分子量100~700の領域に存在する低分子量のカチオン性物質を使用する。

尚、本発明で述べるところの分子量とは、特に断らない限りポリエチレンオキシド換算の分子量を意味する。

【0014】本発明のインクセットは、上記の様な本発明の液体組成物が用いられていることを特徴とし、好ましくは、液体組成物と共に使用される記録用の有色インクとして、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインクか、又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクを用いる。

【0015】本発明の液体組成物の構成成分について以

下に説明する。本発明の液体組成物の必須成分であるビスヒドロキシエチルスルホンの液体組成物中における含有量は、本発明の所期の目的を達成し得る範囲であれば特に制限されないが、液体組成物中に、5~40重量%程度含有させるのが好ましい。液体組成物中にビスヒドロキシエチルスルホンを添加させておくと、該液体組成物を記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する熱インクジェット記録方式で吐出させた場合に、液体組成物の吐出時の発泡温度を下げる事が出来る為、液体組成物中に有機化合物が含まれている場合に生じる発熱ヘッド上でのこれら有機化合物のコゲを有効に防止することが出来る。この結果、発熱ヘッドの吐出耐久性を向上させることが出来、且つ安定した吐出が可能となる。

【0016】本発明の液体組成物は、上記の様なビスヒドロキシエチルスルホンの他、少なくともカチオン性物質が含有されていることを要する。この際に用いられるカチオン性物質としては、本発明の所期の目的を達成し得るものであれば何れのものでもよいが、好ましくは、上記の①及び／又は②に記載の分子量領域に、分子量分布のピークを有するカチオン性物質を使用するのが好ましい。更に好ましくは、これら①及び②に記載の異なる分子量領域に夫々分子量分布のピークを有する少なくとも2種類のカチオン性物質を含有させるのが好ましい。

【0017】本発明の液体組成物の作用効果は上述した通りであるが、液体組成物中にカチオン性物質が含まれている為、インクと記録媒体上等で混合された場合に、先ず、例えば上記②に示した様な分子量1,000以下の領域、更に好ましくは分子量100~700の領域に分子量分布のピークを有する低分子量のカチオン性物質と、インク中に色材と共に含まれているアニオン性化合物がイオンの相互作用により先ず会合体を形成する。この会合体の形成反応速度は極めて速い必要がある。

【0018】ここで、上記②に記載の、分子量1,000以下の領域、更に好ましくは分子量100~700の領域に分子量分布のピークを有する低分子量のカチオン性物質について説明すると、具体的には、下記に挙げる様なものが用いられる。例えば、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的には、ラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリアルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリアルアミン等が好まし

い。

【0019】更に、本発明においては、その他、あるpH領域においてカチオン性を示す様な両性界面活性剤も低分子量のカチオン性物質として好ましく使用される。具体的には例えば、アミノ酸型両性界面活性剤： $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論これらの両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下のpHになる様に本発明にかかる液体組成物を調整するか、この液体組成物が記録媒体上でインクと混合された際に、等電点以下のpHとなる様に調整するかの何れかの方法をとる必要がある。

【0020】尚、以上、カチオン性物質として低分子量のカチオン性物質の例を挙げたが、本発明で使用するこの出来るカチオン性物質は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。例えば、本発明で使用するこの出来るカチオン性物質の別の例として、後述する高分子量のカチオン性物質のモノマー或いはオリゴマーを利用してよい。

【0021】次に、上記①に記載した分子量分布のピークが1,500以上10,000以下の領域にある高分子量のカチオン性物質の本発明における作用及び効果については、やはり上述した通り、液体組成物とインクとの反応の第2段階として、上述したアニオン性基を有する染料と②に示した様なカチオン性物質の低分子成分との会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズを更に大きくして記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、固液分離した液体部分のみを記録紙中に滲み込ませることで印字品位と定着性の両立を達成することにある。上記の様な効果は、②の低分子量のカチオン性物質がなくてもある程度発揮される。

【0022】又、本発明においては、更にノニオン性ポリマーを含有させることも出来る。ノニオン性ポリマーも上記②に記載の分子量のものを使用するのが好ましく、これも上記②のカチオン性の高分子物質と同様の作用効果を有する。この際に使用される高分子量のノニオン性物質としては、具体的には例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び水溶性セルロース等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。又、カチオン性物質としては、具体的には例えば、ポリアルキルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸塩等を挙げることが出来るが、勿論これらに限定されるわけではない。

【0023】又、本発明に使用される②の高分子量のカチオン性物質の別の具体例としては、ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化した化合物でもよい。具体的

は、例えば、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることが出来るが、勿論これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。更に、上述した高分子物質及び高分子量のカチオン性物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンの様な分散体であってもかまわない。

【0024】上記した様な高分子量のカチオン性物質の分子量分布のピークの位置は、分子量1,500以上10,000以下の領域にある化合物が本発明を実施する上では好ましいが、より好適には、分子量1,500以上7,000以下の領域の、より低分子側にピークを有する化合物を使用するのが、染料等の色材の発色性を低下させないという点で更に好ましい。又、液体組成物をインクジェット記録ヘッドを用いて記録媒体に付与する際には、分子量分布のピークが低分子側にあるカチオン性物質ほど含有量を上げて、溶液粘度が低く保たれるので液体組成物の吐出特性が良好に保たれるという利点もある。

【0025】本発明の液体組成物中に含有される上記した様なカチオン性物質の量としては、重量基準で0.05~20重量%が好適な範囲であり、より好ましくは0.5~10重量%の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。更に、本発明において、上記した①及び②に挙げた分子量分布のピーク位置が夫々異なる領域に存在している2種類のカチオン性物質を、本発明の液体組成物中に含有させた場合には、液体組成物中の①の低分子量のカチオン性物質と②の高分子量のカチオン性物質との混合割合を、重量基準で10:1~1:10、好ましくは5:1~1:5の範囲とする。この割合が10:1を超えると十分な耐水性が得られにくく、逆に1:10以下ではブリーディングの抑制が十分ではなく、同時にドットのエッジのシャープさが低下し易くなる。

【0026】尚、本発明で使用されるカチオン性化合物の分子量分布は、予め各々単独でGPC測定を行ってもよいし、液体組成物そのものの分子量分布を測定した後、少なくともアニオン性基を有する染料が含まれる十分な量のインクと前記液体組成物をビーカー内で混合攪拌し、沈澱物を取り除いた後に再びGPC測定を行ない、インク混合前とインクを混合して沈澱物を取り除いた後のGPCの測定結果を比較して、インク中の染料によって沈澱して系内から取り除かれた成分の分子量分布から求めてもよい。

【0027】次に、本発明の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に述べる。本発明の液体組成物は、上記①及び②等のカチオン性物質の他、通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の適宜の添加剤とからなる。この際に使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチル

ホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が好ましく用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体組成物の全重量の5~60重量%、更に好ましくは、5~40重量%が好適な範囲である。

【0028】又、本発明の液体組成物には更にこの他、必要に応じて粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤等の添加剤を適宜配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。本発明の液体組成物は、無色であるのがより好ましいが、記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上の様な液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近で、pHを3~12、好ましくは3~8、より好ましくは3~5とし、表面張力を10~60dyn/cm、より好ましくは10~40dyn/cmとし、粘度を1~30cps. としたものである。尚、後述するが、本発明の液体組成物の表面張力は、該液体組成物と共に使用されるインクの表面張力よりも低い方が好ましい。

【0029】次に、本発明のインクセットを構成するインクについて説明する。本発明で使用されるインクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いる。本発明で使用される上記の様なインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0030】本発明で使用されるアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス (COLOR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性

基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

【0031】上記の様な色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前記した本発明の液体組成物に使用される水溶性有機溶剤を同様に用いることが出来る。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。更に、インクの好適な物性範囲についても、液体組成物の場合と全く同様である。但し、インクの表面張力については、インクの表面張力を本発明の液体組成物の表面張力よりも高くした方が、本発明の画像形成方法を実施するにあたって有効な場合があり、好ましい。これは、この様に両者の表面張力を調整すれば、例えば、印字プロセス上、先に打ち込まれた液体組成物が、後から打ち込まれるインクの記録媒体上での濡れ性を均一にし得る効果を発揮する為であろうと考えられるが、その詳細は明らかではない。

【0032】本発明で使用されるインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対して、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、ファーンエス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40nm、BET法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B (以上三菱化成製)、RAVEN1255 (以上コロンビア製)、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L (以上キャボット製)、Color Black FW1、COLOR Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U (以上デグッサ製) 等があり、何れも好ましく使用することが出来る。

【0033】又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pig



ment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48 (Ca), C. I. Pigment Red 48 (Mn), C. I. Pigment Red 57 (Ca), C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue 22, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【0034】又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000~15,000の範囲のものが好ましく使用される。この様な分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することが出来る。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶性樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0035】特に、上記した様な顔料が含有されているインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7~10のpH範囲とするのが望ましい。この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無

機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記した様な顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

【0036】本発明で使用される顔料が含有されたインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0037】水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0038】上記した様な水溶性有機溶剤のインク中の含有量は、一般的にはインク全重量の3~50重量%の範囲とし、好ましくは3~40重量%の範囲とする。又、使用される水の含有量としては、インク全重量の10~90重量%、好ましくは30~80重量%の範囲とする。

【0039】又、本発明で使用される顔料が含有されたインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとする為に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することが出来る。又、色材として上記顔料の他に前記した様な水溶性染料等を適宜添加することも出来る。又、前記と同様に、顔料が含有されているインクを用いる場合も、インクの表面張力が本発明の液体組成物の表面張力よりも大きい方が好ましい為、インク中に含有させる界面活性剤等によりインクの表面張力をその様に調整するのが好ましい。

【0040】上記した様な顔料が含有されたインクの作成方法としては、始めに、分散剤としての水性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げた様な適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用するインクとする。

【0041】尚、分散剤として前記した様なアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【0042】又、顔料が含有されているインクの作成方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うのが効果的である。即ち、この様なプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することが出来る為、好ましい。

【0043】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ローミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【0044】又、顔料が含有されているインクをインクジェット記録方法に使用する場合には、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級すること及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

【0045】本発明において、顔料を含有するインクを使用する場合には、インク中に上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加するのが好ましい。両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して含有させるのも好ましい態様である。この際に使用されるアニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することが出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、或いは高分子の一部にアクリル酸を共重合したも

の等を挙げることが出来るが、勿論、これらに限定されない。

【0046】次に本発明の画像形成方法について説明するが、本発明の画像形成方法は、上記した様な液体組成物を記録媒体上の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程（A）と、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインク、又は少なくともアニオン性化合物と顔料が含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程（B）とを含むことを特徴とする。尚、本発明でいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1〜5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0047】本発明にかかる画像形成方法としては、前記した本発明にかかる液体組成物とインクとが記録媒体上等で共存する状態となれば何れのものでもよく、従って、液体組成物とインクの何れを先に記録媒体上に付与するかは問題ではない。又、液体組成物を記録媒体に先に付着させた場合に、液体組成物を記録媒体に付着せしめてからインクを記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。

【0048】上記した画像形成方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ポンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作成されたコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することが出来る。

【0049】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍にのみに選択的且つ均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0050】次いで、本発明の画像形成方法に好ましく用いられる記録装置について説明する。本発明においては、記録ヘッドのインクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出するインクジェット記録方式が好ましく用いられる。この様な装置の主要部である記録ヘッドの構成を、図1、図2及び図3に示す。

【0051】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図で

は薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0052】ここで、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0053】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61、及びインク吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0054】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続(図示せず)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51は被記録材を挿入するための給送部、52はモーター(図示せず)により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐

出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排出ローラー53を配した排出部へ排出される。

【0055】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0056】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0057】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(図示せず)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。本発明で使用するインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0058】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることが出来る。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用出来る。

【0059】さて、本発明の記録方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリアッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84は次々イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクを吐出する為の記録ヘッドである。又、85は無色の液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。又、無色の液体組成物はそれに先立ち、少なくとも各色のインクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン及びブラック、無色の液体組成物を液流路を分けて行う場合も好ましい。勿論、無色の液体組成物とインクの記録順が、上記した順序と逆になる様なヘッドの配置をとってもよい。 \*

#### 液体組成物Aの成分

・ビスヒドロキシエチルスルホン	7.5部
・ポリアリルアミン塩酸塩 (PAA-HCl-3L、 日東紡績製、分子量分布のピーク=10,000)	1.5部
・チオジグリコール	5部
・水	86.0部

【0062】(インクIの作製)次に、下記の成分を混合し、更にポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過して、アニオン性基を含む染料が含有され※

#### イエローインクY1

・C. I. ダイレクトイエロー142	2部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH	0.05部
・水	87.95部

【0064】

#### マゼンタインクM1

・C. I. アシッドレッド289	2.5部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH	0.05部
・水	87.45部

【0065】

#### シアンインクC1

・C. I. アシッドブルー9	2.5部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH	0.05部
・水	87.45部

【0066】

#### ブラックインクB1

・C. I. フードブラック2	4.0部
・チオジグリコール	10部
・アセチレノールEH	0.05部
・水	85.95部

【0067】上記の様にして得られた本実施例の液体組成物AとインクIを用いて本発明にかかるインクセット

#### \*【0060】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に示さない限り重量基準とする。カチオン性物質の分子量分布のピークは、ポリエチレンオキッド標準でGPC法で測定した。又、顔料インクの分散剤の重量平均分子量については、スチレンポリマーを標準としたGCP法により測定し、分散剤の平均粒径は、動的光散乱法によって測定した。

#### 10 【0061】実施例1

先ず、下記の成分を混合溶解した後、更にポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過した後、NaOHでpHを4.8に調整し、本実施例の液体組成物Aを得た。

※ているイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インクY1、M1、C1、B1を得た。このY1、M1、C1及びB1を記録液Iとする。

#### 【0063】

19

を構成し、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したのと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後インクIを付着させた。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物については夫々45plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり80plのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる染料を\*

## 液体組成物Bの成分

・ビスヒドロキシエチルスルホン	10部
・ポリアミンスルホン塩酸塩	
(PAS-A-5:日東紡績製、分子量分布のピーク=3,500)	2.5部
・塩化ベンザルコニウム	
(カチオンG-50:三洋化成製、分子量:354)	2部
・チオジグリコール	5部
・水	80.5部

## 【0070】実施例3

液体組成物Aと同様にして作製した下記の成分からなる本実施例の液体組成物Cと、実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC※

## 液体組成物Cの成分

・ビスヒドロキシエチルスルホン	15部
・ポリビニルアルコール (Aldrich社製:	
分子量分布のピーク=9,000~10,000)	1.0部
・塩化セチルトリメチルアンモニウム	
(レボンTM-16:三洋化成製、分子量:354)	2部
・ジエチレンジグリコール	5部
・水	77.0部

## 【0072】実施例4

下記の成分からなる本実施例の液体組成物Dと、実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行★

## 液体組成物Dの成分

・ビスヒドロキシエチルスルホン	15部
・ポリビニルピロリドン (PVP-K15、インターナショナル	
スペシャルティケミカルズ製、分子量分布のピーク=8,000)	3.0部
・ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムクロライド	
(分子量:311)	3部
・チオジグリコール	5部
・水	74.0部

## 【0074】実施例5

下記に述べる様にして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Y2、M2、C2及びB2を得た。このY2、M

20

※含むインクを使用した場合の実施例及び比較例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

## 【0068】実施例2

液体組成物Aと同様にして作製した下記の成分からなる本実施例の液体組成物Bと、実施例1で使用したと同様の染料を色材としたインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においても、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

## 【0069】

※用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においても、液体組成物Cを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

## 【0071】

★た。本実施例においても、液体組成物Dを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIを付着させて印字記録を行った。

## 【0073】

2、C2及びB2をインクIIとし、実施例1で使用した液体組成物Aと共に、本実施例のインクセットを構成した。このインクセットを用い、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においては、液体組成物

Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク11を付着させて印字記録を行った。ここで用いた記録ヘッドは、360 dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5 kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物Aについては夫々45 plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり60 plのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる顔料を含むインクを使用した場合の実施例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃

【0075】(インク11の作製)

(カーボンブラック分散体の組成)

・ P-1水溶液(固形分20%)	40部
・ カーボンブラック Mogul I. (キャブラック製)	24部
・ グリセリン	15部
・ エチレングリコールモノブチルエーテル	0.5部
・ イソプロピルアルコール	3部
・ 水	135部

次に、上記で得られた分散体を十分に攪拌して顔料が含有されたインクジェット用のブラックインクB2を得た。最終調製物の固形分は、約10%であった。

【0077】イエローインクY2

アニオン系高分子P-4(スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート、酸価140、重量平均分子量9,500※

イエロー分散体の組成

・ P-4水溶液(固形分20%)	35部
・ C. I. ピグメントイエロー74	24部
・ トリエチレングリコール	15部
・ 2,3-ブタンジオール	2.0部
・ イソプロピルアルコール	4部
・ 水	135部

【0079】上記で得られたイエロー分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のイエローインクY2を得た。最終調製物の固形分は、約10%であった。

【0080】シアンインクC2

ブラックインクB2の作製の際に使用したアニオン系高★

(シアン色分散体の組成)

・ P-1水溶液(固形分20%)	30部
・ C. I. ピグメントブルー15:3 (ファストゲンブルーFGF、大日本インキ化学)	24部
・ グリセリン	15部
・ ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0.5部
・ イソプロピルアルコール	3部
・ 水	135部

【0082】上記で得られたシアン色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のシアンインクC2を得た。最終調製物の固形分は、約9.6%であった。

\*ブラックインクB2

アニオン系高分子P-1(スチレン-メタクリル酸-エチルアクリレート、酸価400、重量平均分子量6,000、固形分20%の水溶液、中和剤:水酸化カリウム)を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の粘度は9 cps、pHは10.0であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、重量平均粒径100nmのカーボンブラック分散体を作製した。

【0076】

20※0、固形分20%の水溶液、中和剤:モノエタノールアミン)を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、ブラックインクB2の作製の場合と同様に分散処理を行い、重量平均粒径103nmのイエロー色分散体を作製した。

【0078】

★分子P-1を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分散処理を行い、重量平均粒径120nmのシアン色分散体を作製した。

【0081】

【0083】マゼンタインクM2

ブラックインクB2の作製の際に使用したアニオン系高分子P-1を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分

散処理を行い、重量平均粒径115nmのマゼンタ色分\* \* 散体を作製した。

(マゼンタ色分散体の組成)

・ P-1 水溶液 (固形分20%)	20部
・ C. I. ピグメントレッド122 (大日本インキ化学)	24部
・ グリセリン	15部
・ イソプロピルアルコール	3部
・ 水	135部

【0084】上記で得られたマゼンタ色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のマゼンタインクM2を得た。最終調製物の固形分は、約9.2%であった。

#### 【0085】実施例6

実施例5で使用した顔料が含有されているインクIIと、実施例2で使用した液体組成物Bとで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例5と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。

#### 【0086】実施例7

実施例5で使用した顔料が含有されているインクIIと、実施例3で使用した液体組成物Cとで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例5と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Cを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。

#### 【0087】実施例8

実施例5で使用した顔料が含有されているインクIIと、実施例4で使用した液体組成物Dとで本実施例のインクセットを構成し、これを用いて実施例5と同様の条件で、PPC用紙(キヤノン製)に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Dを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。

#### 【0088】実施例9～実施例16

実施例1～実施例8で使用したインク及び液体組成物の組み合わせを夫々使い、本実施例のインクセットとし、先ずインクを記録紙に付着させて、液体組成物を後打ちする以外は実施例1又は実施例5と同様にして、印字記録を行った。

【0089】実施例1～実施例16において使用した液体組成物とインクとの組み合わせと、どちらを先に記録したかについて下記の表1にまとめて示した。

表1 実施例1～16の内容

実施例	液体組成物	インク	液体組成物とインクの先後
1	A	I	液体組成物 ↓ インク
2	B	I	
3	C	I	
4	D	I	
5	A	II	
6	B	II	
7	C	II	
8	D	II	
9	A	I	インク ↓ 液体組成物
10	B	I	
11	C	I	
12	D	I	
13	A	II	
14	B	II	
15	C	II	
16	D	II	

【0090】【評価】実施例1～実施例16で得られた記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で夫々評価を行った。

#### 【0091】1. 画像濃度

ベタ画像を液体組成物とブラックインクとを用いて形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915(マクベス社製)にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎; 反射濃度が、1.30以上

○; 反射濃度が、1.25以上1.30未満

△; 反射濃度が、1.15以上1.25未満

×; 反射濃度が、1.15未満

#### 【0092】2. 定着性

液体組成物とイエローインク及びマゼンタインクとを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

◎; 定着性が20秒未満

○; 定着性が20秒以上30秒未満

△：定着性が30秒以上40秒未満

×：定着性が40秒以上

### 【0093】3. 文字品位

液体組成物とブラックインクとを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。評価基準としては、フェザリングが殆ど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

### 【0094】4. ブリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820Jの印字モードE(1Pass、片方向印字)と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのブリーディングの程度を目視により観察した。評価基準としては、ブリーディングが殆ど発生していないものを◎とし、ブリーディングがやや発生しているが実用上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

### 【0095】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ画像及び英数文字を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ10秒間浸漬した。その後、水\*

\*中から取り出し、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性評価結果とした。耐水性の評価基準は、以下の通りである。

【0096】◎：余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れが殆ど見られない。又、英数文字の滲みも殆ど発生していない。

○：余白部分への記録剤の流れ出しがやや発生し、英数文字がやや滲んではいるが、実用上問題ないレベルである。

×：余白部分への記録剤の流れ出しがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字の滲みもひどい。

尚、上記の評価の際の液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデュティは液体組成物及びインクのどちらも全て100%である。更に印字方向は片方向である。

【0097】上記した評価項目について実施例1～実施例16で得られた画像についての評価結果を表2に記載する。表2から明らかな様に、実施例では、定着性、文字品位、画像濃度、ブリーディング及び耐水性共に良好な画像が得られた。

【0098】表2 評価結果

	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
実施例1	◎	○	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	○	◎	◎	○
実施例4	◎	○	◎	◎	○
実施例5	◎	○	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎	○	◎	◎	◎
実施例9	◎	○	○	○	◎
実施例10	◎	◎	○	○	◎
実施例11	◎	◎	○	○	○
実施例12	◎	○	○	○	○
実施例13	◎	◎	◎	○	◎
実施例14	◎	○	◎	○	◎
実施例15	◎	◎	◎	○	◎
実施例16	◎	○	◎	○	◎

### 【0099】実施例17

液体組成物の吐出耐久性を調べる為、熱インクジェット記録ヘッドを用いて、液体組成物の吐出試験(2×10<sup>3</sup>パルス)を行い、試験前と試験後での記録ヘッドの吐出量の変化の有無を評価した。液体組成物としては、実施例1～4で使用したA、B、C及びDの液体組成物を用いた。吐出量の測定は、5×10<sup>3</sup>パルスでの液体組成物の重量変化から求め、耐久試験前と耐久試験後で比

較し、表3にその結果を示した。この結果、表3に示される様に、2×10<sup>3</sup>パルスをかけた後でも、吐出量の変化は1割も低下しておらず良好な耐久性を示した。

【0100】表3 評価結果



液体組成物	吐出量試験 [ng/dot]	
	試験前	試験後
A	45.6	42.8
B	44.8	41.9
C	44.2	42.1
D	44.0	42.5

## 【0101】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、高速定着性でありながら高印字品位であり十分な画像濃度が得られ、且つベタ画像の均一性も高く、ブリードレスで色再現性が良好な高精細な画像が得られ、しかも以上の様な優れた画像が耐水性を完全に満足し得る優れたインクジェット記録画像が提供される。更に、本発明によれば、液体組成物中に含まれる発熱ヘッド上での有機化合物のコゲを防止することが出来、記録ヘッドの耐久性が向上した画像形成方法を提供することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

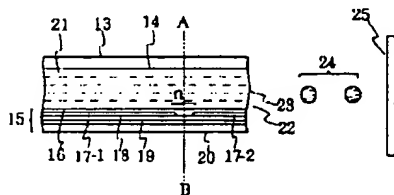
【図8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図9】本発明にかかる画像形成方法を示す概念図である。

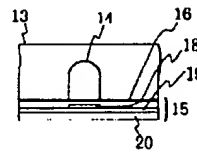
## 【符号の説明】

- 13:ヘッド
- 14:インク溝
- 15、28:発熱ヘッド
- 16:保護膜
- 17-1、17-2:アルミニウム電極
- 18:発熱抵抗体層
- 19:蓄熱層
- 20:基板
- 21:インク
- 22:吐出オリフィス（微細孔）
- 23:メニスカス
- 24:インク小滴
- 25:被記録材
- 26:マルチ溝
- 27:ガラス板
- 40:インク袋
- 42:ゴム製の栓
- 44:インク吸収体
- 45:インクカートリッジ
- 51:給送部
- 52:送りローラー
- 53:排出ローラー
- 61:ブレード
- 62:キャップ
- 63:インク吸収体
- 64:吐出回復部
- 65:記録ヘッド
- 66:キャリッジ
- 67:ガイド軸
- 68:モーター
- 69:ベルト
- 70:記録ユニット
- 71:ヘッド部
- 72:大気連通口

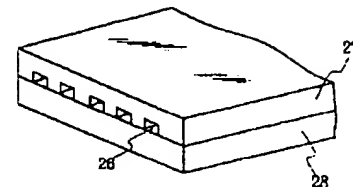
【図1】



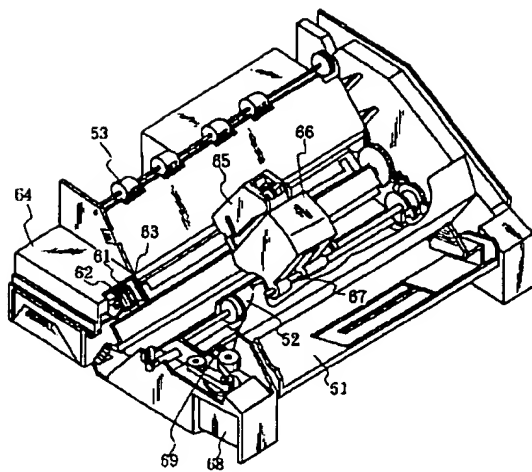
【図2】



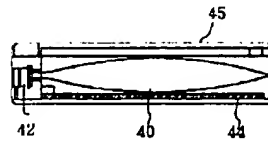
【図3】



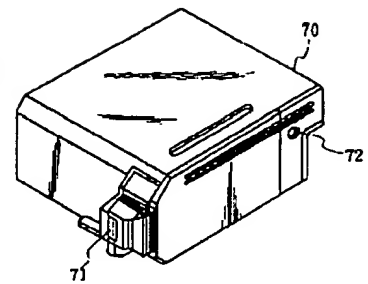
【図 4】



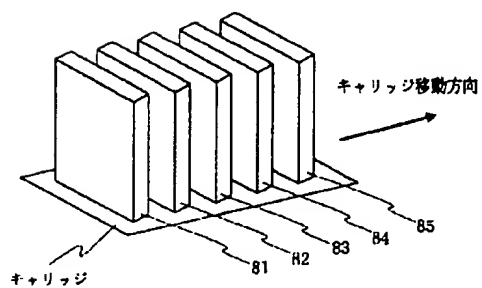
【図 5】



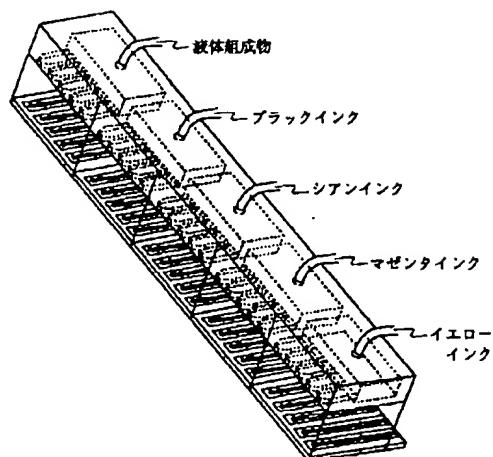
【図 6】



【図 7】



【図 8】

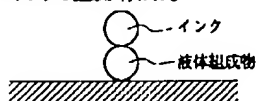


【図 9】

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が同時に凝集する（この凝集は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固相分離し、溶剤のみ透過する



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

// C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 J 3/04

1 0 1 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

THIS PAGE BLANK (USPTO)